

jp07113057/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1995-113057 JAPIO
TITLE: RESIN COMPOSITION FOR COATING COMPOUND
INVENTOR: AMEMOTO MASAHIKE; KUMADA HAJIME; WATANABE HIKARI
PATENT ASSIGNEE(S): DAINIPPON INK & CHEM INC
PATENT INFORMATION:

| PATENT NO | KIND | DATE | ERA | MAIN IPC |
|-------------------|------|----------|--------|------------|
| ----- | | | | |
| ***JP 07113057*** | A | 19950502 | Heisei | C09D167-00 |

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1993-260901 19931019
ORIGINAL: JP05260901 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1993-260901 19931019
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1995

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C09D167-00
SECONDARY: C09D133-26; C09D133-26

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the composition suitable for a coating compound for precoated metal, etc., having high processability, providing a coating film exhibiting stain resistance, solvent resistance, etc., by blending a high-molecular weight polyester resin with a specific acrylic resin as a cross-linking agent.

CONSTITUTION: This composition is obtained by blending (A) a high-molecular weight polyester resin (preferably 8,000-30,000 number-average molecular weight) with (B) an acrylic resin composed of N-methylol (meth)acrylamide and/or an N-alkoxymethyl (meth)acrylamide or their mono-substituted derivative as essential components, as a cross-linking agent in the ratio of preferably 90-65wt.% of the component A and 10-35-wt.% of the component B. A resin obtained by reacting a polyester resin having 3,000-15,000 number-average molecular weight, comprising a dicarboxylic acid and a diol, with an epoxy resin may be cited as the component A. The content of the essential components of the component B is preferably 30-80wt.% in the component B.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

31353 U.S. PTO
10/766940
013004

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-113057

(43) 公開日 平成7年(1995)5月2日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 9 D 167/00 | PLA | | | |
| 133/26 | P F Y | | | |
| | P G G | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

| | | | |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-260901 | (71) 出願人 | 000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)10月19日 | (72) 発明者 | 鈴木 正秀 大阪府貝塚市二色2-4-1-306 |
| | | (72) 発明者 | 熊田 肇 大阪府岸和田市戎町7-25 |
| | | (72) 発明者 | 渡辺 光 大阪府泉南郡熊取町大字五門312-127 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 高橋 勝利 |

(54) 【発明の名称】 塗料用樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 主として、プレ・コート・メタル (PCM) などのような、種々の塗装鋼板への利用に適した塗料用樹脂組成物であって、鉄ないしは非鉄金属などの表面に、とりわけ、高度加工性などが良好で、しかも、塗膜の硬度、耐汚染性、耐溶剤性ならびに耐薬品性などにも優れた塗膜を与えるという、極めて実用性の高い塗料用樹脂組成物を提供しようとするにある。

【効果】 高分子ポリエステル樹脂に対し、該樹脂用の架橋剤として、比較的低分子量の、特定のアクリル系樹脂を配合せしめることから成る、塗料用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子量ポリエステル樹脂に、架橋剤としての、N-メチロール（メタ）アクリルアミドおよび／またはN-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドあるいはそれらのモノ置換誘導体とを必須成分として含有するアクリル系樹脂を配合せしめることを特徴とする、塗料用樹脂組成物。

【請求項2】 95～60重量%の高分子量ポリエステル樹脂に、架橋剤として、5～40重量%の、N-メチロール（メタ）アクリルアミドおよび／またはN-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドあるいはそれらのモノ置換誘導体を必須成分として含有するアクリル系樹脂を配合せしめることを特徴とする、塗料用樹脂組成物。

【請求項3】 前記した高分子ポリエステル樹脂が、全酸性分に対して、95～100モル%のジカルボン酸と、0～5モル%の、3価以上のポリカルボン酸と、一方、全ポリオール成分に対して、95～100モル%のジオールと、0～5モル%の、3価以上のポリオールとから構成される、6,000～40,000なる範囲内の数平均分子量を有するものである、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 前記した高分子ポリエステル樹脂が、ジカルボン酸とジオールとから構成される、3,000～20,000なる範囲内の数平均分子量を有するポリエステル樹脂と、エポキシ樹脂とを反応させて得られる、6,000～40,000なる範囲内の数平均分子量を有するものである、請求項1または2項に記載の組成物。

【請求項5】 前記した高分子ポリエステル樹脂が、ジカルボン酸とジオールとから構成される、3,000～20,000なる範囲内の数平均分子量を有するポリエステル樹脂と、ジイソシアネートとを反応させて得られる、6,000～40,000なる範囲内の数平均分子量を有するものである、請求項1または2項に記載の組成物。

【請求項6】 前記したアクリル樹脂が、その必須成分として、N-メチロール（メタ）アクリルアミドおよび／またはN-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドあるいはそれらのモノ置換誘導体を、5～100重量%なる範囲内で用いて得られるものである、請求項1～5のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項7】 前記したアクリル樹脂が、その必須成分として、N-メチロール（メタ）アクリルアミドおよび／またはN-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドあるいはそれらのモノ置換誘導体を、5～100重量%なる範囲内で用いて得られる、500～10,000なる範囲内の数平均分子量を有するものである、請求項1～5のいずれか一つに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規にして有用なる塗料用樹脂組成物に関する。さらに詳細には、本発明は、高分子量ポリエステル樹脂と、特定のアクリル系樹脂とを必須の成分として含有する架橋剤が配合された形の、たとえば、鉄あるいは非鉄金属などの表面への塗装に用いられる、加工性が良好であって、しかも、とりわけ、塗膜の硬度ならびに耐汚染性、耐溶剤性および耐薬品性などに優れた塗膜を形成し得る、極めて実用性の高い塗料樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来において、家電製品などの塗装は、鋼板を加工し成形したのちに、すなわち、ポスト・コート（*post-coat*）の形で以て為されていたが、塗装工程の合理化、生産性の向上化、公害防止化ならびに作業環境改善化などの諸問題を解決するために、平鋼板を塗装したのちに、加工し成形を行う、いわゆるプレ・コート（*pre-coat*）塗装方法に移りつつある。

【0003】こうした方式に使用されるプレ・コート鋼板は、塗装後において、複雑なる形状に加工されるために、高い加工性が要求される。さらに、家電製品中でも特に冷蔵庫、洗濯機などには、塗膜硬度、耐汚染性、耐薬品性、耐蝕性に高い性能が要求される。

【0004】これまでの処、これらの家電製品の塗装には、主として、熱硬化アクリル樹脂が用いられて来た。これは、アクリル樹脂塗料が、塗膜硬度および耐汚染性に優れているというためである。

【0005】ところが、かかるアクリル樹脂塗料は、プレ・コート塗料として用いるには、加工性が不足しており、此の加工性を満足させるには、アクリル樹脂を軟質化せしめる必要があつて、実用に耐え得るような塗膜硬度ならびに耐汚染性を求めることは、至極、困難である。

【0006】他方、熱硬化性ポリエステル樹脂塗料は、カラートタンなどの、いわゆるコイル・コーティングの方面に用いられて来たが、とりわけ、加工性、塗膜硬度ならびに耐汚染性などのバランスが取れないという欠点があった。

【0007】しかし、ポリエステル樹脂を、減圧下に、高度に重縮合させて得られる形の高分子量型ポリエステル樹脂は、通常の分岐型ポリエステル樹脂に比して、加工性に優れるというものであり、冷蔵庫や洗濯機などの家電製品にも、実用化が為されている。

【0008】しかしながら、かかる高分子量型ポリエステル樹脂の多くは、直鎖状のポリエステル樹脂であつて、カラートタンなどのコイル・コーティングに、通常、用いられている分岐状ポリエステル樹脂に比べて、とりわけ、塗膜の硬度、耐溶剤性、耐汚染性ならびに耐薬品性などに劣るという問題があった。

【0009】ところで、高分子量直鎖状ポリエステル樹

脂を、一般的なる架橋剤としての、たとえば、塗料用アミノ樹脂などのような硬化剤で硬化させた場合には、塗膜の硬度が、まだまだ低く、耐汚染性、耐溶剤性ならびに耐薬品性などにも劣るという欠点を有している。

【0010】そのために、特開昭63-278973号公報または特開平1-156374号公報などに開示されているように、アクリル樹脂で以て変性するとか、あるいは、特開昭和57-179255号公報に開示されているように、硬化剤として、アミノ樹脂と、ブロックイソシアネートとの組み合わせ系を使用するなどの、種々の提案も為されてはいるというものの、

【0011】硬度ならびに耐汚染性に至っては、従来のアクリル樹脂のみならず、分岐型ポリエステル樹脂に比しても、著しく、劣っているというのが実状であり、今こそ、それぞれの物性ないしは性能の面での改良が、とみに、求められている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、こうした現状に鑑み、高度加工性を保持しつつ、塗膜の塗膜硬度、耐汚染性ならびに耐薬品性などの良好なる家電用ブレ・コート塗料用樹脂を開発することを、本発明の解決すべき課題として捉え、本発明の目的として掲げて、鋭意、研究を開始した。

【0013】したがって、本発明が解決しようとする課題は、一にかかって、加工性が良好であって、つまり、高度の加工性を保持したままに、とりわけ、塗膜の硬度ならびに耐汚染性、耐溶剤性および耐薬品性などに優れた塗膜を形成し得る、極めて実用性の高い塗料樹脂組成物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上述した如き発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、研究を重ねた結果、高分子量ポリエステル樹脂に対して、N-メチロール(メタ)アクリルアミドおよび/またはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、あるいはそれらの誘導体を軸とした、特定の架橋剤を組み合わせることによって、上記の目的を達成するに及んで、ここに、本発明を完成させるに到った。

【0015】すなわち、本発明は、基本的には、高分子量ポリエステル樹脂に対して、その架橋剤成分として、N-メチロール(メタ)アクリルアミドおよび/またはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、あるいはそれらのモノ置換誘導体を必須の構成成分とした、特定のアクリル系樹脂を配合せしめることから成る、

【0016】加工性が良好であって、しかも、とりわけ、塗膜の硬度ならびに耐汚染性、耐溶剤性および耐薬品性などに優れた塗膜を形成し得る、極めて実用性の高い塗料樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0017】具体的には、全酸性分を基準として、95

～100モル%のジカルボン酸と、0～5モル%の、3価以上のポリカルボン酸と、一方、全ポリオール成分を基準として、95～100モル%のジオールと、0～5モル%の、3価以上のポリオールとから構成される、特定の高分子量ポリエステル樹脂(A-1)、

【0018】ジカルボン酸と、ジオールとから製造される、数平均分子量が3,000～15,000なる範囲内のポリエステル樹脂と、エポキシ樹脂とを反応させて得られる、特定の高分子量ポリエステル樹脂(A-2)、

【0019】あるいは、ジカルボン酸と、ジオールとから製造される、数平均分子量が3,000～15,000なる範囲内のポリエステル樹脂と、ジイソシアネートとを反応させて得られる、特定の高分子量ポリエステル樹脂(A-3)

【0020】という、就中、数平均分子量が6,000～40,000なる範囲内の高分子量ポリエステル樹脂の90～65重量%に、N-メチロール(メタ)アクリルアミドおよび/またはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドあるいはそれらのモノ置換誘導体を、必須の成分として、5～100重量%なる範囲内で以て含有するアクリル系樹脂(B)を、架橋剤として、10～35重量%なる範囲内で配合せしめることから成る、

【0021】斬新なる組成物であって、高度加工性を保持したままに、とりわけ、塗膜硬度、耐汚染性、耐溶剤性ならびに耐薬品性などの諸物性ないしは諸性能が良好なる、極めて実用性の高い塗料用樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0022】ところで、一般に、塗膜硬度を上げ、耐汚染性を良くする方法としては、いずれも、硬い原料(硬質成分)を使用するとか、架橋密度を高めるなどの手段が用いられているが、ポリエステル樹脂は、アクリル樹脂などに比して、主鎖がエステル結合であるという点から、塗膜の高度加工性が保持される面においては有利であるものの、塗膜硬度の面においては、自ずと限界がある。

【0023】また、高分子量ポリエステル樹脂は、それ自体の水酸基価と酸価とによって、その分子量が決定されるために、高分子量ポリエステル樹脂単独の場合には、架橋剤との反応時において、反応に寄与し得る水酸基濃度が、決定的に、不足状態にある。

【0024】そのために、架橋剤として、たとえば、塗料用アミノ樹脂を使用すれば、該アミノ樹脂の自己縮合が優先的に起こるという点から、得られる硬化塗膜は、不均一なる構造、すなわち、加工性に富むポリエステル部分と、硬くて脆く耐溶剤性に富むアミノ樹脂の部分とから成り立っているものと考えられている。

【0025】それがために、アミノ樹脂の含有率を上げると、どうしても、加工性が著しく低下することになるので、通常、アミノ樹脂の使用量としては、20重量%

以下の範囲で以て用いられていた。

【0026】また、高度加工性の保持の目的で、耐汚染性の余り良くないブチルエーテル化メラミン樹脂を併用するなどの方法が、多用されているために、塗膜硬度を高めることも、耐汚染性を良くすることも、自ずから限界があった。

【0027】その改良のために、ポリエステル部分を、塗膜硬度が高く、耐汚染性ならびに耐薬品性などに優れたアクリル樹脂で以て変性せしめるという方法もまた、考えられた。

【0028】さらに、耐薬品性の余り良くないポリエリテル樹脂と、アミノ樹脂とで以て構成される形の塗膜における耐薬品性の改良は、それ自体が、本質的に、困難であったという処から、耐薬品性に優れるというブロックイソシアネートを、架橋剤として、併用するなどの方法も考えられて来たけれども、

【0029】アクリル樹脂で以て変性すると、どうしても、高度加工性の保持に必要なポリエステル部分の必要含有率の保持が困難となり、高度加工性の保持それ自体が出来なくなるなどの不都合があった。

【0030】さらにまた、架橋剤として、ブロックイソシアネートを併用するなどの方法にあっては、塗膜硬度を高め、耐汚染性を改善することは、至極、困難である。

【0031】本発明のように、高分子量ポリエステル樹脂に、特定の架橋用樹脂、すなわち、N-メチロール(メタ)アクリルアミドおよび/またはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、あるいはそれらのモノ置換誘導体を必須の成分とした形のアクリル系樹脂を、架橋剤成分として用いることにより、

【0032】高度加工性に必要なポリエステル樹脂の含有量の確保が容易であって、しかも、塗膜硬度が高く、とりわけ、耐汚染性ならびに耐薬品性などに優れるという、アクリル樹脂の特徴を存分に生かすことが可能となり、本発明を完成するに到った。

【0033】本発明において、高度加工性を保持する目的で以て、必須の成分として用いられる、上記した高分子量ポリエステル樹脂の数平均分子量としては、6,000~40,000なる範囲内が適切である。

【0034】6,000未満の場合には、どうしても、高度加工性の保持が困難であるし、一方、40,000を超えて余りに高くなる場合には、どうしても、有機溶剤に溶解させることが困難となるし、加えて、希釈粘度が高くなって、実用的ではなくなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0035】より好ましくは、8,000~30,000なる範囲内である、と言えよう。

【0036】当該ポリエステル樹脂のうち、前記した(A-1)なる形の樹脂は、ジカルボン酸と、ジオールとを主体として製造されるものであるが、ポリエステル

樹脂の水酸基価を高め、かつ、分子量を高める目的で以て、3価以上の多価カルボン酸および/または多価アルコールを、それぞれ、5モル%未満の範囲内において使用することが出来る。

【0037】多価カルボン酸と多価アルコールとを、それぞれ、5モル%を超えて余りに多く使用する場合には、どうしても、高分子量領域にある該ポリエステル樹脂が、ゲル化を生じ易くなるので、好ましくない。

【0038】より好ましくは、それぞれ、3%未満である。

【0039】当該ポリエステル樹脂のうち、前記した(A-2)なる形の樹脂は、ジカルボン酸と、ジオールとを主体として調製された、カルボキシル基を残した中間体ポリエステル樹脂を、ジグリシジルエステルやエーテルなどの、各種のエポキシ樹脂で以て鎖伸長せしめることによって得ることが出来る。

【0040】この際に、分子量や酸価の如き諸性状値の調整など、必要によっては、モノグリシジルエステルやエーテルなどの、各種のエポキシ樹脂を、少量、使用することは、何ら差し支えない。

【0041】また、必要によっては、前述した如く、3価以上の多価カルボン酸および/または多価アルコールを、極く少量、併用してもよいが、エポキシ樹脂で以て鎖伸長するときに、ゲル化し易くなるので、極力、使用しない方が望ましい。

【0042】また、上記した中間体ポリエステル樹脂は、一般には、エポキシ樹脂との反応に与るカルボキシル基を残すという必要性から、酸過剰の状態では製造することが望ましいが、アルコール過剰で以て反応せしめたのちに、無水ジカルボン酸を付加反応せしめても、容易に、得ることが出来る。

【0043】このようにして得られるポリエステル樹脂と、エポキシ樹脂とを、第三級アミン、第四級アミンまたはホスフィンなどのような、公知慣用の各種の触媒で以て、あるいは無触媒下で、80~180℃程度の温度で反応せしめることによって得ることが出来る。

【0044】この際に、使用できるエポキシ樹脂としては、特に限定はなく、市販のものを、そのまま、使用することが出来る。それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととめれば、「エビクロン 1050、4050、7050もしくは7055」[以上、大日本インキ化学工業(株)製品]などを始め、

【0045】「エビコート 152、154、1001、1002、1004、1007、1009もしくは1010」[以上、油化シェル(株)製品]、「デナコール EX-111、-121、-141、-145、-146、-171、-192、-731、-147、-211、-212、-810、-811、-850、【0046】-861、-701、-721、-911、-941、-920、-931、-921、-20

00、-4000、-922、-701もしくは-721」[以上、ナガセ(株)製品]などのような、種々のモノ-ないしはジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、

【0047】ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルの如き、各種の多価アルコールグリシジルエーテル、
10 p-tert-ブチル安息香酸モノグリシジルエステル、ステアリン酸モノグリシジルエステル、「パーサチック酸」モノグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、

【0048】ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、セバチン酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸ジ-ないしはトリグリシジルエステルまたはピロメリット酸ジ-、トリ-ないしはテトラグリシ
20 ジルエステルなどである。

【0049】当該ポリエステル樹脂のうち、前記した(A-3)なる形の樹脂は、ジカルボン酸と、ジオールとを主体として調製された、水酸基を残した中間体ポリエステル樹脂を、ジイソシアネートで以て鎖伸長せしめることによって得ることが出来る。

【0050】この際に、分子量や酸価の如き諸性状値の調整など、必要によっては、モノイソシアネートを、少量、使用することは、何ら差し支えない。また、必要によっては、前述した如く、3価以上の多価カルボン酸および/または多価アルコールを、極く少量、併用しても
30 よいけれども、ジイソシアネートで以て鎖伸長せしめるときに、ゲル化し易くなるので、極力、使用しない方が望ましい。

【0051】また、此の(A-3)なる形の樹脂は、一般には、イソシアネートとの反応に与る水酸基を残すという必要性から、アルコール過剰の状態で以て調製することが望ましい。

【0052】このようにして得られるポリエステル樹脂と、ジイソシアネートとを、ジブチルチンジオクテートまたは2-メチルイミダゾールなどのような、公知慣用の各種の反応触媒の共存下で、あるいは無触媒下で、50
0~100℃程度の温度で反応せしめて得ることが出来る。

【0053】使用できるイソシアネート化合物としては、特に限定はなく、市販のものを、そのまま、使用することが出来る。それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととめれば、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチルピフェニレンジイ
50 ソシアネート、ジメトキシビフェニレンジイソシアネー

ト、ジクロロビフェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、テトラヒドロナフタレンジイソシアネートなどをはじめ、

【0054】テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートまたはジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどである。

【0055】あるいは、これらの種々のイソシアネートの、2量体ないしは3量体もまた、使用することが出来る。

【0056】当該高分子量ポリエステル樹脂(A-1)の製造は、既に、公知慣用の高分子量ポリエステル樹脂の製造方法である、それぞれ、エステル交換法、あるいは直接エステル化法などによるエステル化反応ののち
20 に、減圧下で、脱アルコールを行うなどの、公知慣用の高分子量ポリエステル樹脂の製造方法によって調製することが出来る。

【0057】また、ポリエステル樹脂(A-2)および(A-3)なる中間体ポリエステル樹脂は、公知慣用のポリエステル樹脂の製造方法に従って、容易に、調製することが出来る。

【0058】かかる高分子量ポリエステル樹脂に使用できる原料としては、特に限定はないが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととめれば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジアシッド、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水テトラクロルフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、フマル酸、アジピン酸、セバチン酸の如き、各種の多価カルボン酸；

【0059】エチレングリコール、プロピレングリコール、数平均分子量が150~6000なるポリエチレングリコールもしくはポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチルプロパンジオール、エチルブチルプロパンジオール、ヘキサンジオール、ブチレングリコール、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジトリメチロールプロパン、3,3-ジメチロールヘブタン、ペンタエリスリトール、シクロヘキサンジメタノールの如き、各種の多価アルコール；

【0060】さらには、これらのアルキレンオキシサイド付加体、ビスフェノールA、-Fないしは-Sの如き、各種のアルキレンオキシサイド付加体；ε-カプロラクトンなどの分子内エステル；あるいはその開環重合した、分子量が200~5,000なる範囲内のラクトン

ポリマー；

【0061】「トーレシリコーン SH-6088、-6018もしくは-5050」[トーレシリコーン(株)製品]などのような、反応可能なる種々のシリコーン樹脂など、通常、これらのポリエステル樹脂の製造に使用されているようなものであれば、任意の割合で以て、使用することが出来る。

【0062】本発明において、架橋剤成分として用いられる、前記した、N-メチロール(メタ)アクリルアミドおよび/またはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、あるいは、それらのモノ置換誘導体を、必須の構成成分としたアクリル系樹脂(B)中の、N-メチロール(メタ)アクリルアミドおよび/またはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、あるいは、それらのモノ置換誘導体の含有率については、

【0063】当該アクリル系樹脂中の5重量%未満の場合には、どうしても、架橋に寄与するN-メチロール基またはN-アルコキシメチロール基が不足する処となり易く、塗膜の架橋が進まないようになるし、一方、90重量%を超えて余りに多く使用する場合には、どうしても、有機溶剤に溶解し難くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0064】より好ましくは、30~80重量%なる範囲内である。

【0065】また、N-アルコキシメチロール基中のアルコキシ基については、特に制限はないが、一般的には、その製造の容易さなどにより、エーテル化用の1価アルコールの炭素数としては、1~5なる範囲内のものの使用が、最も望ましい。

【0066】さらに、N-メチロール(メタ)アクリルアミドおよび/またはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドのモノ置換誘導体の置換基についても、特に制限はないが、置換基の分子量が余り大きすぎると、N-メチロール基含有率が低下して、架橋剤としての効果が低下するようになるので、好ましくない。

【0067】かかる置換基の炭素数としては、1~8なる範囲内のものが、最も好ましい。

【0068】用いられるN-メチロール(メタ)アクリルアミドおよび/またはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドのモノ置換誘導体として特に代表的なものを例示するととどめれば、N-メチル-N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブチル-N-メチロール(メタ)アクリルアミドまたはN-ジアセトン-N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどをはじめ、さらには、これらのアルキルエーテル化物などである。

【0069】当該アクリル系樹脂(B)の分子量としても、特に制限するものではないが、数平均分子量が500未満のアクリル系樹脂の調製は、多量の連鎖移動剤や重合開始剤など使用して行うという、あるいは、重合濃度を下げて行うという、通常のアクリル系樹脂の低分子

量化の手段を駆使する製造方法によっては、調製することが、極めて困難である。

【0070】一方、数平均分子量が10,000を超えて余りに高くなる場合には、高分子量ポリエステル樹脂との相溶性が、多くの場合において、無くなるようになる。好ましくは、1,000~8,000という範囲内にあるものを使用すべきであり、そのようにすれば、期待される結果が得られ易い。

【0071】当該樹脂(B)の使用量としても、何ら、限定されるものではないが、5重量%未満の場合には、どうしても、塗膜の架橋密度が上がらなくなるし、一方、40重量%を超えて余りに多くなる場合には、どうしても、必要なるポリエステル樹脂の量が不足するようになって、高度加工性を保持せしめことが困難となるので、いずれの場合も好ましくない。

【0072】好ましくは、5~40重量%の範囲内で以て使用することが肝要である。より好ましくは、10~35重量%の範囲内で以て使用すべきであり、そのようにすれば、期待される結果が得られ易い。

【0073】また、必要によっては、当該アクリル系樹脂と、塗料用アミノ樹脂および/またはブロックイソシアネート化合物などの、公知慣用の架橋剤とを複合した形で以て使用することも出来る。

【0074】当該アクリル系樹脂(B)の製造に使用できる原料としては、特に限定はないけれども、それらのうちでも特に代表的なものを例示するととどめれば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸の如き、各種のカルボキシル基含有モノマー類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、モノブチルヒドロキシルマレート、モノブチルヒドロキシルイタコネートの如き、各種の水酸基含有モノマー類；

【0075】メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートの如き、各種の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドまたは(メタ)アクリロニトリルなどのような種々の窒素含有ビニル系単量体類；

【0076】スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンの如き、各種のスチレン誘導体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルの如き、各種のビニルエステル類； γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、「サイラプレーン FM-0711」[チッソ(株)製のメタクリロイロシリコンマクロマー]などのような種々の珪素含有モノマー類；

【0077】さらには、燐含有ビニル系単量体類；塩化

ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンの如き、各種のハロゲン化ビニル類；またはブタジエンの如き、各種の共役ジエン類などである。

【0078】当該アクリル系樹脂の製造方法としては、特に限定はなく、常法によって調製することが出来る。たとえば、有機溶剤、上掲した如き各種のアクリル系樹脂調製用モノマーおよび重合開始剤を使用して、加熱攪拌して重合反応を行うというものである。

【0079】あるいは、有機溶剤を加熱攪拌しながら、上掲した如き各種のアクリル系樹脂調製用モノマーと、重合開始剤とを滴下して重合反応を行うというものであるし、さらには、有機溶剤、樹脂調製用モノマーおよび重合開始剤を、オートクレーブ内で以て重合反応を行うなどの方法が用いられる。

【0080】これらのモノマーを反応せしめることによって、目的とするアクリル系樹脂を製造するには、重合開始剤が使用されるが、かかる重合開始剤としては、特に限定はないものの、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととめれば、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などのような、種々の無機のパーオキサイド化合物；または過酸化ベンゾイルなどのような、種々のアシルパーオキサイド化合物；あるいは第3級ブチルヒドロパーオキサイド；

【0081】p-メンタンヒドロパーオキシドなどのような、種々のアルキルヒドロパーオキサイド化合物；またはジ-tert-ブチルパーオキシドなどのような、種々のジアルキルパーオキシドなどで代表されるような、種々の有機パーオキシド化合物；あるいは、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジ-tert-ブタンなどのような、種々のアゾ系化合物などである。

【0082】また、上掲したような、無機または有機パーオキサイド化合物は、還元剤と組み合わせて、いわゆるレドックス系触媒として使用することも出来る。これらの重合触媒は、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0083】この場合における上記還元剤として特に代表的なもののみを例示するととめれば、有機アミン類；L-アスコルビン酸、L-ソルビン酸、ナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルト、ナフテン酸鉄またはオクテン酸鉄などが挙げられる。

【0084】本発明において用いられる、前述した、それぞれ、ポリエステル樹脂(A)ならびにアクリル系樹脂(B)は、一般に、有機溶剤に溶解して使用されるが、使用できる有機溶剤としては、特に限定はないが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととめれば、トルエン、キシレン、「ソルベッソ100」[エクソン化学(株)製品]、「スワゾール1500もしくは1800」[丸善石油(株)製品]などのよう

な、種々の芳香族系炭化水素溶剤などをはじめ、

【0085】オクタン、ヘキサン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、水添ナフタレンなどのような、種々の脂肪族系ないしは脂環式系炭化水素溶剤；エタノール、イソプロピルアルコール(イソプロパノール)、n-ブタノール、イソブタノール、アミルアルコール、3-メトキシブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、フルフリールアルコール、ジアセトンアルコールなどのような、種々のアルコール系溶剤；

【0086】メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトールなどのような、種々のエチレングリコール誘導体系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノンなどのような、種々のケトン系溶剤；N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、テトラヒドロフランなどのような、種々の非プロトン性溶剤などであり、これらの中から、その溶解性ならびに蒸発速度によって、適宜、1種あるいは数種を、選択して使用することが出来る。

【0087】多くの場合に、本発明の目的の一つでもある塗装鋼板においては、高速塗装で、かつ、高温短時間焼き付けが行われるので、塗膜にピンホールなどの塗膜欠陥を生じないように、沸点が100℃以上なる溶剤を、2~3種類以上、混合して使用することが望ましい。

【0088】一般には、芳香族系炭化水素溶剤類の90~30重量%と、エステル系溶剤類、ケトン系溶剤類および/またはエーテル系溶剤類などの、いわゆる極性溶媒の10~70重量%との割合で以て使用することが望ましい。

【0089】また、脂肪族系炭化水素または脂環式系炭化水素溶剤類は、ポリエステル樹脂およびアクリル系樹脂の貧溶剤ともなるので、樹脂粘度が高くなり易く、ひいては、作業性が良くないなどの欠点があるので、その使用量としては、特に制限するものではないけれども、やはり、少ない方が望ましい。

【0090】かくして得られる、本発明の塗料用樹脂組成物の焼き付け温度は、鋼板の大きさ、厚さ、あるいは、焼き付け炉の能力、塗料の硬化性などによって、適宜、選択してもよいが、N-メチロール基およびN-アルコキシメチロール基の反応温度などを考慮して、130~300℃程度の範囲内で以て焼き付けを行うべきであろう。より好ましくは、150~270℃なる範囲内である。

【0091】本発明の塗料用樹脂組成物は、アクリル樹脂、オイルフリー・アルキド樹脂、アルキド樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂またはウレタン樹脂などのような、種々の樹脂類を、

本発明の目的を逸脱しないような範囲内で、あるいは、本発明の効果を損なわない範囲内で、添加することによって、改質せしめることも出来る。

【0092】また、目的ないしは用途に応じて、酸化チタン、弁柄、ジシクロメート、フタルシアニブルーまたはキナクリドンレッドなどのような、種々の無機系ないしは有機系顔料をはじめ、ガラスファイバー（硝子繊維）、シリカ、ワックス、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤または着色防止剤などのような、通常の塗料に用いることの出来る、公知慣用の各種の顔料類ならびに添加剤類などを添加して、ロール練り機、ボールミルまたはブレンダーなどのような、種々の混合機でて、直接、混練りすることが可能であり、

【0093】そのようにして得られる塗料は、ローラー塗り、ロールコーター、カーテンフローコーターまたはスプレー塗装あるいは静電塗装などのような、種々の手段を駆使して、適宜、選択して、鋼板上に塗装される。

【0094】かくして得られる塗膜は、折曲げ、深絞りなどの、いわゆる高度加工性に、極めて優れるというものであるし、しかも、耐汚染性、硬度、耐溶剤性、密着性ならびに耐候性などに優れるというものであるし、加えて、高度の光沢をも有するというものである。

【0095】そのほか、本発明の塗料用樹脂組成物は、アルミニウム、鉄板、錫鍍金銅板などに代表されるような、各種の基材；種々の前処理を施した各種鋼板；ステンレススチール；アルカリ基材の如き、各種の無機質基材；各種の木材などの下塗り用被覆剤としても、あるいは、上塗り用被覆剤としても、さらには、自動車の上塗り、中塗り用、制振鋼板用、接着剤用、粘着剤用あるいは繊維加工用などとしても有用である。

【0096】

【実施例】次に、本発明を、参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明することにするが、本発明は、その技術的思想を逸脱しない限り、これらの実施例のみに、何ら、限定されるものではない。

【0097】なお、以下において、特に断りの無い限り、部および％は、すべて重量基準であるものとする。

【0098】参考例1

窒素ガスを還流せしめた、清浄なる反応容器に、テレフタル酸の491.3部、イソフタル酸の163.8部、アジピン酸の117.1部、ネオペンチルグリコールの249.8部およびエチレングリコールの148.7部と、チタンブトキシサイトの0.2部とを仕込み、攪拌しながら、160～240℃にまで、2時間かけて昇温し、さらに、5時間に亘ってエステル化反応を行った。

【0099】続いて、30分間、20～25mHgに減圧し、さらに、260℃で、50分間のあいだ重縮合反応を行った。かくして得られた共重合ポリエステル樹脂は、ゲル・パーメーション・クロマト・グラフィー（GPC）を用いての、標準ポリスチレン換算による数平均

分子量が15,000であり、かつ、固形分の酸価が1.0なるものであった。

【0100】このポリエステル樹脂1,000部を、シクロヘキサノン／「ソルベッソ100」＝1／1（重量部比；以下同様）なる組成の混合溶剤でて、よく攪拌し溶解せしめて、不揮発分が40％なる、粘稠な高分子量ポリエステル樹脂（A-1）を得た。以下、これを樹脂（A-1-1）と略記する。

【0101】参考例2

窒素ガスを還流せしめた、清浄なる反応容器に、テレフタル酸の491.3部、イソフタル酸の163.8部、アジピン酸の117.1部、ネオペンチルグリコールの252.1部、エチレングリコールの153.7部およびトリメチロールプロパンの5部と、チタンブトキシサイトの0.2部とを仕込み、攪拌しながら、240℃にまで、2時間かけて昇温し、さらに、6時間に亘ってエステル化反応を行った。

【0102】続いて、30分間、20～25mHgに減圧し、さらに、260℃で、50分間のあいだ重縮合反応を行った。

【0103】かくして得られた共重合ポリエステル樹脂は、核磁気共鳴（NMR）などの組成分析の結果、酸性分が、モル比でて、テレフタル酸／イソフタル酸／アジピン酸＝62.4／20.8／16.9（モル％）であり、一方、グリコール成分が、ネオペンチルグリコール／エチレングリコール／トリメチロールプロパン＝40.8／58.2／1.0（モル％）であったし、数平均分子量が20,000であり、かつ、固形分の酸価が1.0なるものであった。

【0104】次いで、このポリエステル樹脂の1,000部を、シクロヘキサノン／「ソルベッソ100」＝1／1なる混合溶剤で、よく攪拌し溶解せしめて、不揮発分が40％なる、粘稠な高分子量ポリエステル樹脂（A-1）を得た。以下、これを樹脂（A-1-2）と略記する。

【0105】参考例3

窒素ガスを還流せしめた、清浄なる反応容器に、テレフタル酸の247.5部、イソフタル酸の82.5部、アジピン酸の109.8部、ネオペンチルグリコールの68.5部、エチレングリコールの40.8部、ビスフェノールA・エチレンオキサイド2モル付加物の274.6部およびビスフェノールA・エチレンオキサイド4モル付加物の274.6部と、チタンブトキシサイトの0.2部とを仕込み、攪拌しながら、2時間かけて、240℃にまで昇温し、さらに、5時間に亘ってエステル化反応を行った。

【0106】ここに得られた共重合ポリエステル樹脂は、数平均分子量が7,000で、かつ、固形分の酸価が1.0なるものであった。

【0107】次いで、このポリエステル樹脂の1,00

0部を、シクロヘキサノン／「ソルベッソ100」=1／1なる混合溶剤で希釈せしめ、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルの25.0部およびテトラクロルアンモニウムクロライドの0.2部を加え、よく攪拌しながら、120℃に、5時間のあいだ保持して、不揮発分が40%で、かつ、数平均分子量が13,800なる、粘稠な高分子量ポリエステル樹脂(A-2)を得た。以下、これを樹脂(A-2-1)と略記する。

【0108】参考例4

窒素ガスを還流せしめた、清浄なる反応容器に、テレフタル酸の247.5部、イソフタル酸の82.5部、アジピン酸の105.8部、ネオペンチルグリコールの68.5部、エチレングリコールの51.8部、ビスフェノールA・エチレンオキサイド2モル付加物の274.6部およびビスフェノールA・エチレンオキサイド4モル付加物の274.6部と、チタンブトキシサイトの0.2部とを仕込み、攪拌しながら、2時間かけて、240℃にまで昇温し、さらに、5時間に亘ってエステル化反応を行った。

【0109】かくして得られた共重合ポリエステル樹脂は、数平均分子量が7,000で、かつ、固形分の水酸基価が14.3なるものであった。

【0110】次いで、このポリエステル樹脂の1,000部を、シクロヘキサノン／「ソルベッソ100」=1／1なる混合溶剤で希釈せしめ、ヘキサメチレンジイソシアネートの22.0部と、ジブチル錫ジオクテートの0.2部とを加え、よく攪拌しながら、80℃に、8時間おあいだ保持して、不揮発分が40%で、かつ、数平均分子量が13,800なる、粘稠な高分子量ポリエステル樹脂(A-3)を得た。以下、これを樹脂(A-3-1)と略記する。

【0111】参考例5

窒素ガスを還流せしめた、清浄なる反応容器に、キシレンの300部、n-ブチルセロソルブの300部、n-ブタノールの100部およびメチルエチルケトンの300部を加えて、加熱攪拌しながら、80℃にまで昇温した。

【0112】次いで、ここへ、n-ブトキシメチルアクリルアミドの100部、アクリルアミドの50部、エチルアクリレートの170部、スチレンの80部および4-ヒドロキシブチルメタクリレートの100部と、n-ブタノールの300部と、「パーブチル O」【日本油脂(株)製の過酸化係系重合用触媒】の50部を、よく混合せしめたものを、3時間に亘って滴下し、5時間のあいだ保持したのちに、50℃にまで冷却し、

【0113】950部の溶剤を、減圧下で、脱溶剤せしめて、不揮発分が60%なる、粘稠な樹脂(B)を得た。此の樹脂の、GPCを用いての、標準ポリスチレン換算による数平均分子量は、5,000であった。以下、これを樹脂(B-1)と略記する。

【0114】参考例6

窒素ガスを還流せしめた、清浄なる反応容器に、「スワゾール1500」の100部、シクロヘキサノンの200部、n-ブタノールの500部およびメチルエチルケトンの300部を仕込み、加熱攪拌しながら、80℃にまで昇温した。

【0115】次いで、ここへ、n-ブトキシメチルアクリルアミドの230部、アクリルアミドの70部、エチルアクリレートの80部、メチルメタクリレートの20部、n-ブチルアクリレート4の0部および2-ヒドロキシエチルアクリレートの60部と、トルエンの250部およびn-ブタノールの300部と、「パーブチル O」の40部およびアゾビスイソブチロニトリルの30部との混合物を、3時間かけて滴下した。

【0116】滴下終了後も、同温度に、5時間のあいだ保持して重合反応を続行せしめてから、50℃にまで冷却し、1,300部の溶剤を、減圧下で、脱溶剤せしめることによって、不揮発分が60%なる、粘稠な樹脂(B)を得た。

【0117】GPCを用いての、標準ポリスチレン換算による、此の樹脂の数平均分子量は、3,300なるものであった。以下、これを樹脂(B-2)と略記する。

【0118】参考例7

窒素ガスを還流せしめた、清浄なる反応容器に、「スワゾール1500」の100部、シクロヘキサノンの200部、n-ブタノールの500部およびメチルエチルケトンの300部を仕込み、加熱攪拌しながら、80℃にまで昇温した。

【0119】n-ブトキシメチルアクリルアミドの200部、アクリルアミドの70部、スチレンの20部、エチルアクリレートの70部、N-ジアセトン-N-メチロールアクリルアミドの50部、n-ブチルアクリレートの20部および2-ヒドロキシエチルアクリレートの70部と、トルエンの250部およびn-ブタノールの300部と、「パーブチル O」の40部およびアゾビスイソブチロニトリルの33部とをよく混合せしめて、これらの混合物を、3時間かけて滴下した。

【0120】滴下終了後も、同温度に、5時間保持して重合反応を続行せしめてから、50℃にまで冷却し、1,300部の溶剤を、減圧下で、脱溶剤せしめて、不揮発分が60%なる、粘稠な樹脂(B)を得た。

【0121】GPCを用いての、標準ポリスチレン換算による、此の樹脂の数平均分子量は3,100であった。

【0122】参考例8

窒素ガスを還流せしめた、清浄なる反応容器に、ヘキサメチレンジイソシアネートの340.0部および「スワゾール100」(前出社製品)の300部部を仕込み、攪拌しながら、80℃に保持した処へ、メチルエチルケトキシム(MEKオキシム)の355部を、3時間かけ

て滴下せしめることによって、不揮発分が70%なるブロック・イソシアネート化合物(B1-1)を得た。

【0123】実施例1

参考例1で得られた高分子量ポリエステル樹脂：樹脂(A-1-1)の175部と、「ソルベッソ100」の40部、シクロヘキサノンの35部および「タイベークCR-95」〔石原産業(株)製のルチル型酸化チタン〕の100部とを、実験用小型サンドミルで練肉せしめたのちに、参考例5で得られたアクリル系樹脂：樹脂(B-1)の50部を加えて、これらの両樹脂の固形分

総量の100部に対して、顔料が1：1(重量部比)となるような割合で以て、
【0124】さらに、「ネイキュア 5225」(アメリカ国キング社製のアミン・ブロック型酸性触媒)の0.3部をも加え、よく攪拌せしめることによって、本発明の塗料用樹脂組成物、つまり、塗料を調製せしめた。

【0125】実施例2～8

各参考例で得られた、それぞれの樹脂液を、第1表または第2表に示されるような配合割合で以て、実施例1と同様にして、樹脂固形分総量の100部/顔料=1/1(固形分重量比)となるように混合せしめ、小型サンドミルで以て練肉し、塗料化せしめた。

【0126】比較例1～4

第2表に示されるような組成比(配合割合)に変更する以外は、実施例1と同様にして、対照用の塗料用樹脂組成物、つまり、塗料を調製せしめた。

【0127】以後は、各実施例ならびに比較例で以て得られた、それぞれの塗料を用いて、下記するような条件で、塗装をし、焼き付けを行って、各種の試験用硬化塗膜(試験板)を得た。

【0128】しかるのち、かくして得られた、それぞれの試験板について、塗膜性能の比較検討を行った。それらの結果は、まとめて、第1表および第2表に示す。

【0129】《試験板作製条件》

基 材：新日本製鐵(株)製の電気亜鉛メッキ鋼板(EG板)；板厚=0.5mm

【0130】塗 装：アブリケーターを使用して、乾燥膜厚が20ミクロン(μm)となるようにした。

焼き付け：270℃で、40秒間

【0131】《諸塗膜性能の評価判定要領》各評価判定項目ならびにその評価判定要領は、次の通りである。

【0132】(1) 硬度(エンピツ硬度)：鋼板の塗面を、JIS S-6006に規定された高級鉛筆を用い、JIS K-5400に従って測定した。

【0133】(2) 光 沢：60度鏡

面反射率を測定した。

【0134】(3) デュボン衝撃値：デュボン衝撃試験器を使用し、荷重を1.0kgとし、1/2インチ・ノッチ付きで、所定の高さから、塗膜上に、此の重りを落下させて、塗面に割れを生じない、最大の高さを測定値とした(JISK-5460)。

【0135】(4) T ベ ン ド：塗装鋼板を、180度に折り曲げ、その屈曲部に発生する割れを判定した。

【0136】「0T」とは、何も挟まずに、直接、折り曲げた場合に、異状の無いことを、「1T」とは、折り曲げ部に、同じ板厚のものを、1枚、挟んだ場合を指す。

【0137】また、「2T」とは、折り曲げ部に、同じ板厚のものを、2枚、挟んだ場合を指す。

【0138】(5) クロスカット・エリクセン・テスト：1mm間隔に、直角に、11本の直線を引いて、その中央部を、エリクセン試験器で以て押し出して、剥離するまでの押し出し長さ(mm)を測定した。

【0139】(6) 耐汚染性：油性インキを、0.5cm×2cmなるサイズの塗面上に塗り、20℃で、24時間のあいだ放置せしめたのちに、トルエンを含浸したガーゼで拭きとった時の、汚れの度合いを測定した。

【0140】◎………全く、汚染されず

○………極く僅かながら、汚染される

△………少しく、汚染される(中位程度の汚染)

×………著しく、汚染される(高度の汚染)

【0141】(7) 耐溶剤性：キシロールを滲ませた脱脂綿で以て、塗面を擦り、素面が露出するまでの回数で以て、表示した。

【0142】(8) 耐沸水性：沸騰水中に、2時間にあいだ浸漬したのちの塗面の状態を、目視により判定した。

【0143】◎………全く、変化が認められなく、極めて良好

○………少しく、光沢の低下があるのみ

△………少し、光沢の低下があるし、加えて、プリスターの発生も、少しくあり

×………光沢の低下も、プリスターの発生も共に顕著

【0144】なお、第1表および第2表中の、配合に係る数値は、いずれも、固形分重量比で以て表わされた部数である。

【0145】

【表1】

第 1 表 (1)

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|--------|---------------|------|------|------|
| 塗料配合割合 | 樹脂 (A-1-1) | 175 | | |
| | 樹脂 (A-1-2) | | 175 | |
| | 樹脂 (A-2) | | | 175 |
| | 樹脂 (B-1) | 50 | 50 | 50 |
| | 「ネイキュアー 5225」 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | 「タイパークCR-95」 | 100 | 100 | 100 |
| | 「ソルベッソ100」 | 40 | 40 | 40 |
| | シクロヘキサノン | 35 | 35 | 35 |
| 塗膜性能 | 硬度 | 2H | H | 2H |
| | 光沢 | 88 | 87 | 86 |
| | 衝撃性 | >50 | >50 | 40 |
| | T ベ ン ド (0℃) | 0T | 0T | 1T |
| | クロスカット・エリクセン | >7 | >7 | 5 |
| | 耐汚染性 | ◎ | ◎ | ○ |
| | 耐薬品性 | ○ | ◎ | ○ |
| | 耐溶剤性 | >50 | >50 | >50 |
| 能 | 耐沸水性 | ◎ | ○ | ○ |

【0146】

* * 【表2】

第 1 表 (2)

| | | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|--------|---------------|------|------|------|
| 塗料配合割合 | 樹脂 (A-1-1) | | 175 | 175 |
| | 樹脂 (A-3) | 175 | | |
| | 樹脂 (B-1) | 50 | | |
| | 樹脂 (B-2) | | 30 | |
| | 樹脂 (B-3) | | | 30 |
| | 「L-105-60」 | | 5 | 5 |
| | 「G-821-60」 | | 5 | 5 |
| | 「ネイキュアー 5225」 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 割合 | 「タイパークCR-95」 | 100 | 100 | 100 |
| | 「ソルベッソ100」 | 40 | 40 | 40 |
| 合 | シクロヘキサノン | 35 | 35 | 35 |
| 塗膜性能 | 硬度 | 2H | 2H | 2H |
| | 光沢 | 88 | 88 | 88 |
| | 衝撃性 | 40 | >50 | >50 |
| | T ベ ン ド (0℃) | 0T | 1T | 0T |
| | クロスカット・エリクセン | 5 | >7 | >7 |
| | 耐汚染性 | ○ | ◎ | ◎ |
| | 耐薬品性 | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 耐溶剤性 | >50 | >50 | >50 |
| 能 | 耐沸水性 | ○ | ◎ | ◎ |

【0147】《第1表の脚注》

「L-105-60」の略記であって、大日本インキ化学工業(株)製のメチルエーテル化メラミン樹脂；不揮発分

=60%

* 脂; 不揮発分=60%

【0148】「G-821-60」……「スーパーベ
ッカミン G-821-60」の略記であって、大日本
インキ化学工業(株)製のブチルエーテル化メラミン樹*

【0149】

【表3】

| 第 2 表 (1) | | 実施例7 | 実施例8 | 比較例1 |
|----------------------------|---------------|------|------|------|
| 塗 料 配 合 割 合 | 樹 脂 (A-1-1) | 175 | 175 | 200 |
| | 樹 脂 (B-1) | 40 | 40 | |
| | 「L-105-60」 | 5 | | 17 |
| | 「G-821-60」 | 5 | | 17 |
| | ブ ロ ッ ク | | | |
| | イ ソ シ ア ネ ー ト | 5 | 8 | |
| | 化 合 物 (BI-1) | | | |
| | 「ネイキュアー 5225」 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 割 | 「タイベークCR-95」 | 100 | 100 | 100 |
| | 「ソルベツソ100」 | 40 | 42 | 40 |
| | シクロヘキサノン | 35 | 35 | 40 |
| | | | | |
| 塗 膜 性 能 | 硬 度 | 2H | H | F |
| | 光 沢 | 89 | 90 | 89 |
| | 衝 撃 性 | >50 | >50 | >50 |
| | T ベ ン ド (0℃) | 0T | 0T | 0T |
| | クロスカット・エリクセン | >7 | >7 | >7 |
| | 耐 汚 染 性 | ○ | ◎ | × |
| | 耐 薬 品 性 | ◎ | ◎ | × |
| | 耐 溶 剤 性 | >40 | >40 | 10 |
| 能 | 耐 沸 水 性 | ○ | ○ | △ |
| | | | | |

【0150】

30 【表4】

第 2 表 (2)

| | | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|----------------------------|---------------|------|------|------|
| 塗 料 配 合 割 合 | 樹 脂 (A-1-1) | | | 200 |
| | 「A-430-60」 | 125 | | |
| | 「M-6003-60」 | | 125 | |
| | 「L-105-60」 | | | 10 |
| | 「G-821-60」 | 42 | 42 | 10 |
| | ブロック | | | |
| | イソシアネート | | | 10 |
| | 化合物 (BI-1) | | | |
| | 「ネイキュアー 5225」 | | | 0.3 |
| | 「タイベークCR-95」 | 100 | 100 | 100 |
| 合 | 「ソルベッソ100」 | 50 | 50 | 40 |
| | シクロヘキサノン | | | 40 |
| | n-ブタノール | 20 | 20 | |
| 塗 膜 性 能 | 硬 度 | 2H | H | F |
| | 光 沢 | 90 | 87 | 88 |
| | 衝 撃 性 | 20 | 30 | >50 |
| | T ベ ン ド (0℃) | >5T | 5T | 1T |
| | クロスカット・エリクセン | 3 | 4 | >7 |
| | 耐 汚 染 性 | ○ | △ | × |
| | 耐 薬 品 性 | ○ | △ | △ |
| | 耐 溶 剤 性 | 40 | 50 | 10 |
| | 耐 沸 水 性 | ○ | △ | × |

【0151】《第2表の脚注》

「A-430-60」……「アクリディク A-430-60」の略記であって、大日本インキ化学工業（株）製のメラミン樹脂硬化型家電用アクリル樹脂；不揮発分=60%、数平均分子量=約13000

【0152】「M-6003-60」……「ベッコライト M-6003-60」の略記であって、大日本インキ化学工業（株）製のオイルフリーアルキド樹脂；不揮発分=60%、数平均分子量=約2,500、水酸基価=約140

【0153】

【発明の効果】本発明の塗料用樹脂組成物は、従来型ボスト・コートとして使用されていた、アルキド樹脂やアクリル系樹脂などのように、塗膜硬度が高い、ということに加えて、とりわけ、耐汚染性、耐薬品性ならびに耐蝕性などの優れた塗膜諸性能を保持しつつ、しかも、高分子量ポリエステル樹脂本来の、折曲げや深絞りなどの、いわゆる高度加工性のある、就中、PCM塗料用などとして有用なるものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)